

lösung giebt dann die charakteristischen Reactionen: Mercuridoppelverbindung, olivenbraune Färbung mit Alkalien, die beim Ansäuern wieder in Grün übergeht. Mit Wasserstoffperoxyd geht die Oxydation schon in der Kälte, wenn auch langsam, vor sich. — Zur Oxydation mit Permanganat wurden 1.5 g Bromhydrat in Lösung unter Eiskühlung tropfenweise mit der berechneten Menge Permanganat versetzt. Das Permanganat wird sofort verbraucht, indem die charakteristische Farbe des gelösten Kaliumsalzes auftritt; daneben entsteht Blausäure. Man fällt nun mit Soda das Mangan aus und identificirt im Filtrat davon die Nitrosolsäure in der angegebenen Weise. Da Permanganat den Nitrosokörper ebenfalls energisch angreift, so eignet sich dieser Weg so wenig wie auch die vorher beschriebenen zur Darstellung.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

256. Richard Willstätter und Rudolf Pummerer:

Zur Kenntniss des Pyrons.

(Zweite Mittheilung¹⁾.)

[Aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 27. März 1905.)

Das Dimethylpyron, das durch die Arbeit von J. N. Collie und Th. Tickle²⁾ zum Ausgangspunkt für die Untersuchungen über die Vierwerthigkeit des Sauerstoffs geworden ist, greift wiederum unsere fundamentalen Vorstellungen an, seit Collie³⁾ in einer neuen Abhandlung über die Acetylierung des Dimethylpyrons folgende Consti-

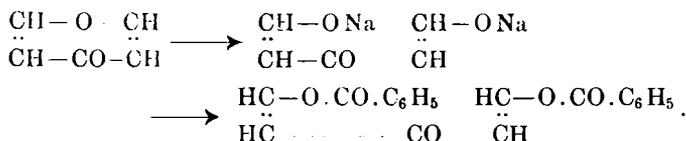
tutionsformel für Pyron $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC}=\text{C} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC}=\text{C} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ aufgestellt hat.

Um die Natur des Pyronsystems kennen zu lernen, geht man besser von der Muttersubstanz als von den seit langem leichter zugänglichen Substitutionsproducten aus. Nachdem es gelungen war, die Gewinnung des Pyrons zu verbessern, haben wir zunächst seine Salzbildung studirt; wir knüpfen nun an unsere erste Mittheilung¹⁾ an und berichten im Folgenden über einige Reactionen des Pyrons: es hat sich gezeigt, dass dieses unter verschiedenen Bedingungen sehr leicht aufgespalten wird zu Derivaten des Bis-oxy-methylen-acetons — und zwar ungleich leichter als Dimethylpyron und Xanthon.

¹⁾ Diese Berichte 37, 3740 [1904]. ²⁾ Journ. chem. Soc. 75, 710 [1899].

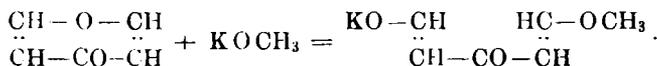
³⁾ Journ. chem. Soc. 85, 971 [1904].

Wie schon in der ersten Mittheilung erwähnt wurde, genügt kurze Einwirkung von Alkalien in der Kälte, um die Aufspaltung des Pyrons zu bewirken, während unter solchen Bedingungen Dimethylpyron nicht angegriffen wird. Die Reaction liess sich nun leicht mittels der Einwirkung von Benzoylchlorid auf die alkalische Flüssigkeit verfolgen, wodurch das Bisoxymethylenaceton in Form seines Dibenzoates abgeschieden wird:

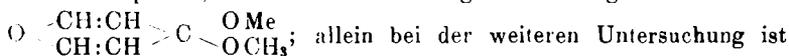


Diese Dibenzoylverbindung bietet in Folge ihrer Unlöslichkeit ein erwünschtes Mittel, um Pyron selbst in verdünnten, wässrigen Lösungen nachzuweisen.

Auch durch Alkoholate wird Pyron glatt aufgespalten und zwar zu Alkalisalzen der Monoalkyläther des Bisoxymethylenacetons, z. B. durch Kaliummethylat gemäss der Gleichung:



Diese Reactionsproducte hatten wir in unserer ersten Mittheilung anders interpretirt, nämlich als acetalartige Verbindungen der Formel:



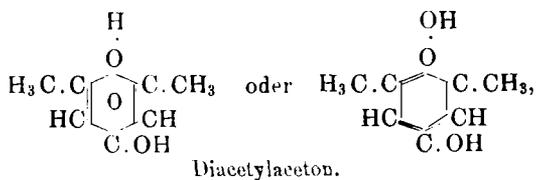
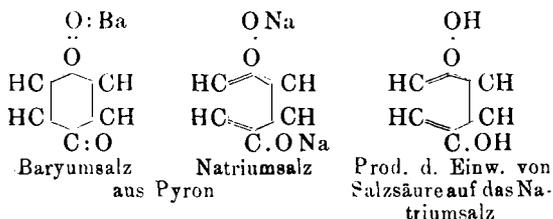
allein bei der weiteren Untersuchung ist die Unrichtigkeit dieser Auffassung zu Tage getreten, und es ist damit auch den Schlussfolgerungen die Grundlage entzogen worden, die sich in Bezug auf die Reactionsfähigkeit des Pyroncarbonyls an die Existenz solcher Additionsproducte knüpfen liessen.

Aus dem Methylätherkaliumsalze machen Säuren den Methyläther frei, eine durch schöne Metallsalze charakterisirte, unbeständige Verbindung, die leicht Pyron regenerirt. Benzoylchlorid verwandelt das Kaliumsalz in das Benzoat des Bisoxymethylenaceton-monomethyläthers; dieses wird durch sehr verdünnte Säure hydrolysirt zum Monobenzoat der Bisoxymethylenverbindung, das gerade so wie der Methyläther die Merkmale einer freien Oxymethylenverbindung aufweist. Es giebt beim Benzoyliren das nämliche Dibenzoat, das auch direct aus Pyron entsteht.

Die Methylierung des Kaliumsalzes führte zu einem Gemische, aus dem sich der Dimethyläther des Bisoxymethylenacetons (Sdp. 138—142° unter 13.5 mm Druck) durch fractionirte Destillation isoliren liess. Unter den Nebenproducten trat ein noch unbekanntes, schön krystallisirendes Homologes des Pyrons auf, das 3-Methyl-pyron, dessen Bil-

dieses Resultat von dem Dialdehyd der Acetondicarbonsäure (Diformylaceton) kaum erwarten liesse, so setzt sich Collie in Widerspruch zu den Ergebnissen von L. Claisen's grundlegenden Untersuchungen über die Oxymethylenverbindungen¹⁾.

Das Pyron betrachtet Collie als eine benzolähnliche Substanz und er nimmt an, dass bei allen Umwandlungen von Pyron oder Dimethylpyron, z. B. in folgenden Verbindungen:



das benzolartige System erhalten bleibe. Collie findet das Pyron benzolähnlich in seiner Widerstandsfähigkeit gegen Reductionsmittel, aber gerade diese Eigenschaft lässt keine superoxydartige Formulierung zu. Ferner spricht das Verhalten zu Permanganat gegen einen gesättigten Zustand; in saurer oder sodaalkalischer Lösung ist Pyron unbeständig gegen das Reagens.

Die Pyronderivate nach der Formulierung Collie's weisen zwei ungleichartige Hydroxyle auf. Bei der oben geschilderten Reaction des Pyrons entstehen aber Verbindungen mit zwei gleichartigen Hydroxylen: die eine Hydroxylgruppe ist frei im Monomethyläther, die andere im Monobenzoat des Bisoxymethylenacetons. Beide gleichen einander hinsichtlich der Salzbildung und der typischen Eisenchloridreaction der Oxymethylenverbindungen. Die Aether werden so spielend leicht verseift wie nur Oxymethylenäther²⁾. Vollends versagt die Formulierung mit intactem Sechsering bei dem Hexaäthylacetal des Diformylacetons.

Pyron wird als Anhydrid des Bisoxymethylenacetons befriedigend erklärt durch die Formel von Lieben und

¹⁾ Ann. d. Chem. 281, 314 [1894]; 297, 1 [1897].

²⁾ Ann. d. Chem. 281, 368 [1894]; 297, 5 [1897].

Haitinger¹⁾, die auch durch J. W. Brühl's²⁾ spectrochemische Untersuchung bestätigt worden ist. Bei den geschilderten Umwandlungen hat sich, entgegen unserer früheren Annahme, der Anhydridsauerstoff als der reaktionsfähigste Ort im Pyron erwiesen. Die Uebergänge von Pyron zu Derivaten des Bisoxymethylenacetons sind gerade so zu erklären, wie F. Feist³⁾ in der schönen Arbeit »Ueber Dehydracetsäure« die Umwandlung seines Dimethylpyrons in das Baryumsalz von Diacetylaceton formulirt hat.

Experimenteller Theil.

Darstellung von Pyron.

Ergänzungen zu der in diesen Berichten 37, 3734 und 3744 angegebenen Vorschrift: Gelegentlich der Isolirung des Acetondioxalesters ist zu vermeiden, dass beim Aufnehmen des Natriumsalzes mit Salzsäure vorübergehend alkalische Reaction eintritt. Zur Umwandlung in Chelidonsäure verwendet man ohne Trocknung den scharf abgepressten Ester⁴⁾, welchen man mit der doppelten Gewichtsmenge concentrirter Salzsäure etwa drei Stunden unter Rückfluss kocht. Chelidonsäure giebt ein stets sauer reagirendes Destillat von Pyron, dessen Reinigung sich (besser als mit Sodalösung) durch Digeriren in unverdünntem Zustand mit etwas Magnesia ausführen lässt.

Eine genaue Beschreibung des ganzen Processes soll in der Dissertation von R. Pummerer veröffentlicht werden.

Gewinnung von Dimethylpyron.

Freies Dimethylpyron lässt sich aus dem Chlorhydrat, das nach J. N. Colli⁵⁾ beim Kochen von Dehydracetsäure mit Salzsäure entsteht, einfacher als nach den Angaben der Literatur gewinnen, indem man die salzsaure Lösung beinahe zur Trockne eindampft, den Rückstand mit Wasser aufnimmt und mit fester Soda neutralisirt. Bei nochmaligem Einengen bis zum Beginn des Auskrystallisirens scheidet sich die Hauptmenge reinen Dimethylpyrons ab; den Rest liefert die vorsichtig concentrirte Mutterlauge gemengt mit Kochsalz. Durch Umkrystallisiren aus Essigester wird die anorganische Beimengung beseitigt.

A. Aufspaltung des Pyrons zu Derivaten des Bis-oxymethylen-acetons.

1) Bildung des Monomethyläthers durch Kaliummethylat

Das früher als Pyronkaliummethylat beschriebene⁶⁾ Salz des Methyläthers giebt mit der berechneten Menge ätherischer Chlor-

¹⁾ Diese Berichte 16, 1259 [1883]; Monatsh. für Chem. 4, 273, 339 [1883]; 5, 339 [1884]; 6, 279 [1885].

²⁾ Diese Berichte 24, 2450 [1891]. ³⁾ Ann. d. Chem. 257, 253 [1899].

⁴⁾ Bei unserer Vorschrift zur Darstellung von Pyron, diese Berichte 37, 3744 [1904], steht (Zeile 7 von unten) infolge eines Druckfehlers: »Chelidonsäure« anstatt »Acetondioxalester«.

⁵⁾ Journ. chem. Soc. 59, 317 [1893]. ⁶⁾ Diese Berichte 37, 3748 [1904].

wasserstoffsäure oder wässriger Mineralsäure den freien Aether, ein gelbes Oel von saurer Reaction, das mit Eisenchlorid eine sehr intensive Rothfärbung zeigt und leicht wieder Pyron zurückbildet. Sein Kaliumsalz giebt mit Silbernitrat einen weissen, sich alsbald schwarz färbenden Niederschlag, mit Mercurisalz eine weisse, mit Mercuronitrat eine schwarze Fällung. Wir analysirten den Aether in Form seines schönen Kupfersalzes, das aus der wässrigen oder alkoholischen Lösung des Kaliumsalzes durch Kupferacetat gefällt wird (2.65 g Kupfersalz aus 2 g Pyron). Dasselbe Salz liefert auch die ätherische Lösung des Methyläthers mit gefällttem Kupferhydroxyd, das mit Hilfe von Alkohol-Aether entwässert wurde; dem Kupferschlamm entzieht man das Salz durch Extrahiren mit Chloroform. Analysenrein liegt das Salz vor, wenn man es aus Essigester umkrystallisirt hat, worin es sich in der Wärme reichlich, in der Kälte schwer löst; es bildet dann flache, an einem Ende abgeschrägte Prismen, im auffallenden Lichte graugrün und sammetglänzend, im durchfallenden bläulich grün. Schmp. 157—158°. In Wasser und Alkohol ist das Kupfersalz fast garnicht löslich, in Aceton selbst beim Kochen schwer, dagegen in Chloroform sehr leicht löslich.

0.1875 g Sbst.: 0.0463 g CuO. — 0.1480 g Sbst.: 0.0369 g CuO.

(C₆H₇O₃)₂Cu. Ber. Cu 19.87. Gef. Cu 19.73, 19.91.

2) Bildung des Dimethyläthers durch Kaliummethylat und Jodmethyl.

Das aus Pyron und Kaliummethylat gebildete Salz gab bei der Behandlung mit Jodmethyl unter verschiedenen Bedingungen recht complicirte Gemische, in denen ausser Pyron und Methylpyron eine unten beschriebene Verbindung von der Formel C₈H₁₄O₃ und stets als höchstsiedender Antheil der Dimethyläther des Bisoxymethylenacetons enthalten war. Die Methylierung nahm in methylalkoholischer Lösung bis zum Eintritt neutraler Reaction einige Stunden in Anspruch, in trockner ätherischer Suspension etwa eine Woche. Bei wiederholter Fractionirung des Reactionsproductes ging der Aether bei 138—142° unter 13.5—14 mm Druck als dickliches, schwach gelblich gefärbtes Oel über. Leider gelang es nicht, die Verbindung vollkommen zu reinigen, die in allen Präparaten einen etwas zu hohen Wasserstoffgehalt aufwies.

0.2400 g Sbst.: 0.5229 g CO₂, 0.1648 g H₂O. — 0.1689 g Sbst.: 0.3674 g CO₂, 0.1154 g H₂O. — 0.1918 g Sbst.: 0.4172 g CO₂, 0.1310 g H₂O.

C₇H₁₀O₃. Ber. C 59.15, H 7.04.

Gef. » 59.42, 59.33, 59.32, » 7.68, 7.64, 7.64.

Die Eigenschaften der Substanz lassen indessen keinen Zweifel hinsichtlich ihrer Constitution. Die frischbereitete alkoholische Lösung

reagirt neutral; sie giebt mit Eisenchlorid nur eine ganz schwache rosa Färbung, beim Stehen oder Anwärmen wird sie rasch tiefblutroth.

Der Dimethyläther ist schwerer als Wasser; er löst sich in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heissem noch viel leichter; mit Aether ist er mischbar, aber nicht mit Gasolin. Mit Chlorcalcium liefert er ein alkohollösliches Additionsproduct, woraus man ihn unverändert abdestilliren kann.

Bei allen Versuchen der Methylierung begegnete uns ein eigenthümliches Nebenproduct, dessen Constitution noch der Aufklärung bedarf; es ist in den niedrigst siedenden Antheilen des Reactions-gemisches (75—82° unter 10 mm Druck) enthalten. Die Verbindung siedet bei 191—194° (corr.) und stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem ätherartigen Geruch dar; in Wasser wenig löslich, wasserdampfänglich mit campherähnlichem Geruch. Addirt Brom. unbeständig gegen Permanganat, beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert; nach dem Reinigen durch Alkali nicht reagirend mit Eisenchlorid. $D_{40}^{60} = 0.987$.

0.1491 g Subst.: 0.3314 g CO₂, 0.1224 g H₂O.

C₈H₁₄O₃. Ber. C 60.76, H 8.86.

Gef. » 60.62, » 9.18.

3) Bildung des Monomethyläther-benzoats durch Kalium-methylat und Benzoylchlorid.

Die bereits unter dem Namen Pyronmethylbenzoat beschriebene¹⁾ Verbindung entsteht beim Schütteln der trocknen ätherischen Suspension von Monomethylätherkaliumsalz mit etwas weniger als der molekularen Menge Benzoylchlorid in einer Ausbeute von zwei Dritteln der Theorie. Aus Essigester oder Benzol, worin die Substanz schon in der Kälte leicht, in der Wärme spielend löslich ist, und aus Alkohol krystallisirt sie in vier- und sechs-seitigen Tafeln vom Schmp. 93—94°, während wir für ein aus Aether umkrystallisirtes Präparat den Schmelzpunkt bei 98.5—99° bestimmt haben.

Monobenzoat des Bis-oxy-methylen-acetons. Die beschriebene Benzoylverbindung wird glatt hydrolysirt, wenn man sie in Aceton auflöst, mit Wasser so verdünnt, dass eben noch keine Trübung eintritt und, mit einem oder zwei Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt, eine halbe Stunde stehen lässt. Beim Eingiessen in viel Wasser scheidet sich dann das neue Benzoat in anfangs schnee-weissen, beim Liegen an der Luft gelb werdenden Flocken ab, die

¹⁾ Diese Berichte 37, 3749 [1904].

aus feinen Nadelchen bestehen (1.6 g aus 2 g Aetherbenzoat, d. i. 85 pCt. der Theorie). Das Filtrat gab beim Ansäuern wenig Benzoösäure (0.12 g).

Das Benzoylderivat ist in Wasser in der Kälte fast garnicht löslich, beim Kochen erleidet es Abspaltung von Benzoösäure. In Alkohol, Aether, Benzol und Essigester löst es sich schon in der Kälte sehr leicht, dagegen schwer in kaltem Gasolin, leicht in heissem. Wiederholt aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt, bildet es schwach gelbliche, langgestreckte und zugespitzte Krystallblätter vom Schmp. 80.5—81°. Reagirt sauer auf Lakmus, giebt mit Eisenchlorid momentan tiefrothe Färbung.

0.1100 g Sbst.: 0.2665 g CO₂, 0.0447 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₄. Ber. C 66.06, H 4.58.

Gef. » 66.08, » 4.55.

Das Monobenzoat löst sich in Soda leicht auf; durch Schwefelsäure entsteht eine Fällung, die in den meisten Beziehungen (Schmp. 81°) der beschriebenen Verbindung gleicht und ungeänderte Zusammensetzung aufweist.

0.1431 g Sbst.: 0.3470 g CO₂, 0.0597 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₄. Ber. C 66.06, H 4.58.

Gef. » 66.13, » 4.67.

Sie unterscheidet sich aber in folgenden Punkten: sie krystallisirt in warzenförmigen körnigen Aggregaten; die Farbe ist tiefer (hellerockergelb); die Löslichkeitsdifferenz für siedendes und kaltes Gasolin ist viel geringer. Wahrscheinlich liegen hier zwei desmotrope Formen des Benzoats vor.

Kupfersalz. Die alkoholische Lösung der Benzoylverbindung giebt mit einem Ueberschuss von wässriger Kupferacetatlösung eine hellgrüne Fällung, die in vordünnter Essigsäure unlöslich ist. Das Salz ist in Alkohol, Aceton, Chloroform und Essigester auch in der Wärme nur spärlich löslich, aus letzterem Solvens lässt es sich umkrystallisiren; es stellt dann hellzeisigrüne, sehr lange, weiche Prismen dar. Durch Wasser wird es aus alkoholischer Lösung in hellgrünen Flocken sehr feiner Nadelchen gefällt. Zersetzt sich gegen 200°.

0.1416 g Sbst.: 0.0220 g CuO.

(C₁₂H₉O₄)₂Cu. Ber. Cu 12.62. Gef. Cu 12.41.

4) Bildung des Dibenzoates durch Alkali und Benzoylchlorid.

Pyron tritt nicht in Reaction, wenn man seine wässrige Lösung mit Benzoylchlorid behandelt; auch dann nicht, wenn man Pyronlösung mit Benzoylchlorid (2 Mol.) versetzt und allmählich unter Umschütteln Natronlauge (4 Mol.) hinzufügt. Hingegen entsteht die Dibenzoylverbindung des Bisoxymethylenacetons in reichlicher Ausbeute,

sobald man Pyron zuerst der Einwirkung von wässrigen Alkalien aussetzt und das dadurch gebildete Bisoxymethylenaceton durch Benzoylieren abscheidet.

1.5 g Pyron wurden eingetragen in die Lösung von 5 g (8 Mol.) Aetznatron in 80 ccm Wasser. Nach einviertelstündigem Stehen begannen wir, in die schwach gelb gefärbte Lösung, die andauernd bei 0° gehalten wurde. Benzoylchlorid einzutragen: die ganze Menge (7.3 g = 3 Mol.) wurde langsam unter beständigem Schütteln in zwei Stunden zugefügt. Die Ausbeute an Dibenzoylverbindung, die sich in schwach bräunlichen Flocken ausschied, betrug 2.2 g, entsprechend 44 pCt. der Theorie.

Die nämliche Verbindung erhielten wir auch durch Benzoylieren des oben beschriebenen Bisoxymethylenaceton-monobenzoats in alkalischer Lösung.

Zur Reinigung nahmen wir das Dibenzoat in Benzol auf, das die Substanz in der Kälte schon leicht löst, und schieden es mit Hilfe von Gasolin ab, worin es fast unlöslich ist. Für die Analyse wurde die Verbindung aus Alkohol umkrystallisirt: sie ist darin in der Hitze sehr leicht, schwer in der Kälte löslich und scheidet sich in farblosen Spiessen vom Schmp. 111.5—112° aus.

0.1194 g Sbst.: 0.3087 g CO₂, 0.0476 g H₂O.

C₁₉H₁₄O₅. Ber. C 70.81, H 4.35.

Gef. » 70.52, » 4.46.

Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung des Dibenzoats momentan keine Färbung, bei mehrstündigem Stehen aber oder bei kurzem Kochen beobachtet man intensive Rothfärbung.

Mit dem Dibenzalaceton zeigt das Dibenzoat trotz einer gewissen Analogie in der Structur keine Aehnlichkeit im Verhalten; es löst sich farblos in concentrirter Schwefelsäure.

5. Hexaäthylacetal des Diformylacetons, C₅H₆(OC₂H₅)₆, gebildet mit Orthoameisensäureester und Salzsäure.

Beim Kochen mit Orthoameisensäureester oder bei mehrtägigem Stehenlassen mit dem Ester und Salmiak bleibt Pyron unverändert; in alkoholischer, schwach salzsaurer Lösung liefert es ein einziges Reactionsproduct, gleichviel ob ein oder mehrere Moleküle des Orthoesters zur Anwendung kommen.

Wir liessen z. B. die Mischung von 3 g Pyron mit 15 g (3 Mol.) Orthoameisensäureäthylester und 13.5 g (9 Mol.) Alkohol, versetzt mit 3 Tropfen concentrirter Schwefelsäure, 16 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann wurde die dunkelrothbraune Flüssigkeit vorsichtig mit Natriumäthylat neutralisirt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand unter vermindertem Druck fractionirt. Zuerst ging Orthoester, dann Pyron über, und darnach zwischen 148° und 158° unter 12.5 mm Druck 4.4 g einer noch pyronhaltigen Fraction, die

im wesentlichen aus Acetal bestand (berechnete Ausbeute 9.4 g). Dieses war rein nach nochmals wiederholter, fractionirter Destillation; es ging unter 14 mm Druck bei 149—153° über und auch ohne Zersetzung unter gewöhnlichem Druck (714 mm), nämlich zwischen 267—270° (uncorr.; corr. Sdp. 279—282°).

0.1716 g Sbst.: 0.3822 g CO₂, 0.1655 g H₂O. — 0.1592 g Sbst.: 0.3528 g CO₂, 0.1568 g H₂O.

C₁₇H₃₆O₆. Ber. C 60.66, H 10.79.
Gef. » 60.71, 60.44, » 10.79, 11.02.

Das Hexaäthylacetal ist eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit; $D_{40}^{20} = 0.982$. Es ist in kaltem Wasser sehr spärlich löslich und scheidet sich beim Erwärmen aus. mit organischen Solventien ist es mischbar; flüchtig mit Wasserdampf. Die weingeistige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid erst nach ein- bis zwei-stündigem Stehen tiefroth, aber sehr rasch beim Erwärmen. Beim Aufbewahren, namentlich an der Luft, beginnt das Acetal schon in den ersten Tagen sich zu zersetzen, dagegen bleibt es bei mehrstündigem Schütteln mit Wasser fast gänzlich unverändert: gegen Permanganat und Soda ist es in reinem Zustande beständig.

Bis-oxy-methylen-aceton.

Schüttelt man das Acetal mit der zwanzigfachen Menge einprocentiger Salzsäure, so geht es im Verlaufe mehrerer Stunden klar in Lösung; die Flüssigkeit giebt höchst intensive Eisenchloridreaction und zeigt denselben charakteristischen Geruch, wie er beim Ansäuern von Monooxymethylenacetonnatrium auftritt. Das Hexaäthylacetal ist hydrolysiert worden zum Bisoxymethylenaceton, dessen genauere Untersuchung wir begonnen haben. Analysirt wurde das Reactionsproduct vorläufig in Form seines prächtigen Kupfersalzes¹⁾, das sich in einer Ausbeute von 70 pCt. der Theorie aus der wässrigen Lösung ab-scheiden liess. Da aus seiner Mutterlauge noch eine erhebliche Menge eines anderen, bräunlich grünen Kupfersalzes²⁾ ausfiel, so kann Pyronbildung in der Lösung der Bisoxymethylenverbindung höchstens in recht untergeordnetem Maasse eingetreten sein.

Kupfersalz, C₅H₄O₃Cu. Die salzsaure Lösung des Bisoxymethylenacetons färbt sich auf Zusatz von Natrium- und Kupfer-Acetat tiefdunkelgrün und scheidet metallglänzende, scharf begrenzte Prismen von olivgrüner Farbe aus, die in lufttrocknem Zustand zur Analyse dienten.

¹⁾ Ueber die Abscheidung dieses Salzes aus alkalischen Pyronlösungen behalten wir uns vor, in einer folgenden Mittheilung zu berichten.

²⁾ Der Kupfergehalt dieses Salzes, das vermuthlich einem Condensationsproduct angehört, entsprach der Formel (C₅H₅O₃)₂Cu.

0.2144 g Sbst.: 0.2693 g CO₂, 0.0466 g H₂O. — 0.1911 g Sbst.: 0.0860 g CuO.

C₅H₄O₃Cu. Ber. C 34.48, H 2.30, Cu 36.18.
Gef. » 34.26, » 2.43, » 35.96.

In Wasser und in verdünnter Essigsäure ist das Salz ausserordentlich schwer löslich, ebenso in Aceton, Chloroform, Essigester. Eisessig löst es farblos auf.

B. Bildung von Pyron aus Derivaten des Bis-oxymethylenacetons.

1. Der Monomethyläther des Bisoxymethylenacetons, aus dem Kaliumsalz mit berechneter Menge ätherischer Salzsäure isolirt, verliert beim Aufbewahren langsam die Eisenchloridreaction; beim Destilliren geht er sofort in Pyron über: aus 2.3 g Substanz destillirten unter 18 mm Druck bei 100–103° 1.45 g Pyron ab, unter Hinterlassung eines Rückstandes.

2. Das Monobenzoat des Bisoxymethylenacetons zersetzt sich bei längerem Erwärmen auf die Schmelztemperatur oder beim Kochen mit Ligroin (Sdp. 100–140°) am Rückflusskühler. Die Ligroinlösung; von ausgeschiedener, rothbrauner Schmiere getrennt, gab beim Verdünnen mit Aether und Versetzen mit ätherischer Salzsäure Pyronchlorhydrat (0.1 g aus 0.4 g Benzoat), die Mutterlauge Benzoesäure (0.12 g). Das Dibenzoat liefert beim Ueberhitzen Pyron, Benzoesäure und Benzoesäureanhydrid.

3. Das Monomethylätherbenzoat wird durch ätherische Salzsäure unter quantitativer Bildung von Pyron zersetzt. Die ätherische Lösung der Benzoylverbindung bleibt auf Zusatz von ätherischer Chlorwasserstoffsäure ein paar Stunden lang klar und scheidet dann im Laufe einiger Tage ein hygroskopisches Salz in Form schöner, centimeterlanger, abgeschrägter Prismen aus, deren Chlorgehalt annähernd der Formel (C₅H₄O₂)₂HCl entspricht; das ätherische Filtrat enthält Benzoylchlorid und Benzoesäure.

0.1332 g Sbst. erforderten 6.0 ccm $\frac{1}{10}$ -Normallauge.

(C₁₀H₈O₄)HCl. Ber. HCl 15.55. Gef. HCl 16.44.

Das Salz verliert im Vacuumexsiccator langsam Pyron¹⁾ und nähert sich in seiner Zusammensetzung dem früher beschriebenen Pyronchlorhydrat.

Mono- und Di Benzoat des Bisoxymethylenacetons zeigen das nämliche Verhalten gegen ätherische Salzsäure.

¹⁾ Es sei hier mitgetheilt, dass Pyron im Vacuum schon bei gewöhnlicher Temperatur stark flüchtig ist.

3-Methyl-pyron, $(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2$.

Analog der Bildung von Pyron aus dem Monomethyläther der Bisoxymethylenverbindung ist die Gewinnung von Methylpyron durch fractionirte Destillation des Gemisches, das beim Methylieren des Methylätherkaliumsalzes resultirte. Hauptsächlich aus der unter 11—12 mm Druck bei 108—113° übergehenden Fraction krystallisirte es beim Stehen in der Kälte in langen, vierseitigen Prismen. Sie sind nicht, wie Pyron, zerfliesslich; nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Ligroin schmelzen sie scharf bei 66.5—67.2°.

0.1121 g Sbst.: 0.2679 g CO_2 , 0.0556 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$. Ber. C 65.45, H 5.45.

Gef. » 65.18, » 5.54.

Methylpyron löst sich spielend in Wasser und Alkohol, auch in siedendem Aether, nur mässig leicht in kaltem Aether, sehr leicht in Benzol und Essigester, sehr schwer in kaltem Ligroin, ziemlich leicht in warmem. Die alkoholische Lösung giebt zum Unterschied von Pyron mit Chlorcalcium keinen Niederschlag, durch Aether wird aber ein Additionsproduct gefällt. Aus concentrirter, wässriger Lösung scheidet sich beim Versetzen mit Natronlauge Methylpyron ölig aus, um beim Umschütteln rasch mit gelblicher Farbe in Lösung zu gehen.

Die ätherische Lösung von Methylpyron giebt krystallinische Fällungen mit ätherischer Chlorwasserstoffsäure, Oxalsäure, Pikrinsäure.

257. C. Willgerodt und Friedrich Schmierer: Ueber Jodoso-, Jodo- und Jodinium-Verbindungen des *s*-Jod-xylols.

(Eingegangen am 28. März 1905.)

1. Darstellung und Eigenschaften des *s*-Jod-xylols und seiner Ausgangsmaterialien.

Das Ausgangsmaterial für diese Arbeit ist das *as-m*-Xylidin, das zuerst von Hofmann und später von Wroblewsky in das *s*-Xylidin übergeführt wurde. Da sich die Angaben dieser Autoren in einigen wichtigen Punkten als unzureichend erweisen, und da sich überdies einige der von ihnen ausgeführten Prozesse bedeutend abkürzen lassen, so halten wir es für geboten, zunächst auf die Darstellung des *s*-Xylidins näher einzugehen. Um dasselbe zu erhalten, gingen wir, wie die genannten Forscher, von frisch destillirtem, vollständig reinem *as-m*-Xylidin aus. Letzteres wurde nacheinander acetylirt, nitrirt, entacetylirt, diazotirt, hydrirt und das durch diese Prozesse gewonnene *s*-Nitroxylol wurde dann schliesslich amidirt.